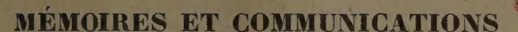
ACADÉMIE DES SCIENCES.

SEANCE DU LUNDI 5 FÉVRIER 1945.

PRÉSIDENCE DE M. MAURICE CAULLERY.



MÉMOIRES ET COMMUNICATIONS
DES MEMBRES ET DES CORRESPONDANTS DE L'ACADÉMIE.

M. **PAUL LEBEAU** fait hommage à l'Académie d'un Ouvrage de M. **HENRI GUÉRIN** intitulé *Le problème de la réactivité des combustibles solides*, dont il a écrit la *Préface*.

ÉLECTIONS.

Par la majorité absolue des suffrages M. **HAROLD HARDY** est élu Correspondant pour la Section de Géométrie en remplacement de M. *Émile Cotton*, élu Membre non résidant.

CORRESPONDANCE.

THÉORIE DES FONCTIONS. — *Sur la correspondance des frontières dans la représentation conforme.* Note [1] de M. **JACQUES DUFRESNOY**, présentée par M. Paul Montel.

Soit $w = f(z)$ une fonction univalente dans le cercle $|z| < 1$, qu'elle représente conformément sur le domaine D du plan des w. Aux points de $|z| = 1$ correspondent biunivoquement les bouts premiers de la frontière de D.

1. Désignons par E_1 l'ensemble des points de $|z| = 1$ auxquels correspondent des bouts premiers comprenant un point donné du plan des w, le point $w = \infty$ par exemple.

L'ensemble E_1 *est fermé; il a une capacité nulle.*

2. Désignons par E_2 l'ensemble des points de $|z| = 1$ auxquels correspondent des bouts premiers ne présentant pas de point accessible ou présentant un point accessible seulement par des chemins non rectifiables.

La fermeture de l'ensemble E_2 *a une capacité nulle.*

Ces deux propositions complètent, pour le cas des fonctions univalentes, les théorèmes de Fatou et des frères Riesz sur les fonctions bornées [2].

---

(1) Séance du 6 novembre 1944.

(2) Les recherches que Mlle Jacqueline Ferrand a publiées dans sa *Thèse* lui avaient fait prévoir des résultats voisins de ceux que nous venons d'énoncer. Nous sommes déjà revenu nous-même sur ces recherches (*Comptes rendus*, 219, 1944, p. 274).

Le principe de la démonstration est le même pour nos deux propositions. Aussi nous limiterons-nous ici à l'étude de l'ensemble E_1. Nous nous contenterons d'ailleurs d'une esquisse rapide, car nous reviendrons sur ce sujet dans un Mémoire détaillé qui doit paraître prochainement.

Supposons que $z=1$ n'appartienne pas à E_1. L'ensemble des points z du cercle unité en lesquels $|f(z)|>R$ est formé d'un certain nombre de domaines; la frontière de chacun d'eux est constituée par un arc $\gamma_n(R)$ de $|z|=1$ et un arc de Jordan joignant les extrémités de $\gamma_n(R)$. Soit $\Gamma(R)$ l'ensemble des arcs $\gamma_n(R)$ et de leurs points d'accumulation. On a $E_1\subset\Gamma(R)$ et, dès que R est assez grand, $z=1$ n'appartient pas à $\Gamma(R)$. Désignons par $g_R(z)$ la fonction de Green (relative à $z=1$) du domaine obtenu en retranchant $\Gamma(R)$ du plan complet. La fonction analytique

$$Z=g_R(z)+ih_R(z),$$

où h_R est fonction conjuguée de g_R, transforme le cercle unité en une demi-bande fendue. A $\Gamma(r)$, avec $R_0<r<R$, correspond dans le plan des Z un ensemble d'arcs dont la longueur totale est au moins égale à π. Un calcul classique, faisant appel à l'inégalité de Schwarz, permet d'en déduire que $g_R(z)$ tend vers l'infini avec R, d'où il résulte que l'ensemble E_1 a une capacité nulle.

On démontrerait de façon analogue la proposition suivante plus générale :

Soit F un ensemble fermé de capacité nulle, situé dans le plan des w. L'ensemble des points de $|z|=1$ auxquels correspondent des bouts premiers comprenant un point au moins de F est fermé et a une capacité nulle.

MÉCANIQUE. — *Sur la structure des fonctions aléatoires*. Note de M. **Jean Bass**, présentée par M. Henri Villat.

Considérons un corpuscule aléatoire défini par sa position $X(t)$ et sa vitesse $U(t)$, fonctions aléatoires du temps. Nous avons montré [1] que ce corpuscule était équivalent à un fluide, au sens le plus général du mot. Il est naturel de supposer que le déplacement est l'intégrale aléatoire (au sens de Slutsky) de la vitesse, et même, d'une facon plus précise, que *la vitesse est la dérivée aléatoire de la position*, en moyenne quadratique. Supposons enfin que la loi de probabilité conjuguée des composantes de la position et de la vitesse admette une densité $F(x, u, t)$.

G. Dedebant et Ph. Wehrlé [2] ont obtenu, par des considérations *physiques*, une *équation générale de bilan*, qu'il est facile de transformer, dans des conditions physiquement usuelles, en une équation de la forme

$$\frac{\partial F}{\partial t}+\sum u_k\frac{\partial F}{\partial x_k}+\sum A_k\frac{\partial F}{\partial u_k}=D(F), \tag{1}$$

(1) J. Bass, G. Dedebant et Ph. Wehrlé, *Comptes rendus*, 220, 1945, p. 165.

(2) *Comptes rendus*, 206, 1938, p. 1790.

les A_k étant les composantes du champ de forces extérieures et D étant un opérateur dont nous dirons qu'il définit la *structure* du corpuscule aléatoire.

Nous nous proposons dans cette Note d'expliciter la forme *mathématique* de l'opérateur D dans deux cas classiques, de montrer que ces cas s'excluent mutuellement, et de donner quelques indications sur les rapports entre la structure et la connexion de la vitesse ([3]).

Nous supposerons que le coefficient de connexion $r(t_1, t_2)$, qui est égal à 1 pour $t_2 = t_1$, est continu au voisinage de la droite $t_2 = t_1$. Les propriétés de la connexion entraînent celles de la structure, mais la réciproque n'est pas vraie. Cependant les propriétés de l'opérateur D restreignent, dans une certaine mesure, celles de la connexion.

1er *Exemple. — La vitesse* $U(t)$ *est dérivable* (fluides turbulents). Dedebant et Wehrlé ont montré que

$$\frac{\partial F}{\partial t} + \sum u_k \frac{\partial F}{\partial x_k} + \sum A_k \frac{\partial F}{\partial u_k} = -F \sum \frac{\partial A_k}{\partial u_k}, \tag{2}$$

où A_k est la moyenne liée de la dérivée aléatoire de U pour une position et une vitesse fixées. L'opérateur D est la *multiplication* par $-\sum \frac{\partial A_k}{\partial x_k}$. Il est nul si l'extension en phase se conserve.

Dans ce cas, si $r(t_1, t_2)$ est le coefficient de corrélation entre les valeurs d'une même composante de la vitesse aux instants t_1 et t_2, $1 - r(t_1, t_2)$ est *infiniment petit d'ordre* 2 par rapport à $|t_2 - t_1|$.

2e *Exemple. — Chaînes simples* (Mouvement brownien. Problèmes classiques de diffusion).

Rappelons qu'alors, par définition, la loi de probabilité liée de $U(t_n)$, une fois connues les valeurs de $U(t_1)$, $U(t_2)$, ..., $U(t_{n-1})$, se confond avec la loi de probabilité liée de $U(t_n)$ lorsqu'on se fixe uniquement $U(t_{n-1})$, loi qui définit la *probabilité de passage* $P(V \mid u, t_{n-1}, t_n)$. On sait que la probabilité de présence $\varphi(u, t)$ dans l'espace des vitesses vérifie une équation aux dérivées partielles due à Kolmogoroff, qui s'écrit

$$\frac{\partial \varphi}{\partial t} + \sum \frac{\partial}{\partial u_k}(A_k \varphi) = \frac{1}{2} \sum \frac{\partial^2}{\partial u_k \partial u_l}(B_{kl} \varphi). \tag{3}$$

Les hypothèses à faire sont les suivantes :

1° l'existence des quantités A_k, B_{kl}, qui sont définies par les limites suivantes :

$$A_k(u, t) = \lim_{\tau \to 0} \frac{1}{\tau} \int (V_k - u_k) P(V \mid u, t, t+\tau)\, dV, \tag{4}$$

$$B_{kl}(u, t) = \lim_{\tau \to 0} \frac{1}{\tau} \int (V_k - u_k)(V_l - u_l) P(V \mid u, t, t+\tau)\, dV. \tag{5}$$

([3]) Nous considérons comme équivalentes les expressions *corrélation* et *liaison stochastique*.

2° une *condition de Lindeberg*, qui limite l'ordre de l'équation (3) au second.

On peut démontrer que, si U est la dérivée aléatoire d'une fonction X, $F(x, u, t)$ vérifie bien une équation du type (1)

$$\frac{\partial F}{\partial t} + \sum u_k \frac{\partial F}{\partial x_k} + \sum \frac{\partial}{\partial u_k}(A_k F) = \frac{1}{2} \sum \frac{B^2}{\partial u_k \partial u_l}(B_{kl} F), \tag{6}$$

où l'opérateur D est un opérateur différentiel du second ordre.

Il est facile de vérifier que, d'après la condition (5), pour chaque composante de $U(t)$, $1 - r(t_1, t_2)$ est d'*ordre* 1 par rapport à $(t_2 - t_1)$.

Mais la question se pose de savoir si, en renonçant à la condition (5), en supposant par exemple que ce soit

$$\frac{1}{\tau^2} \int (V_k - u_k)(V_l - u_l) P(V \mid u, t, t + \tau) dV$$

qui ait une limite, on n'arriverait pas à rendre compatibles la dérivabilité et la connexion en chaîne. On peut démontrer que tel n'est pas le cas. En combinant l'équation fonctionnelle de Chapman-Kolmogoroff avec la condition de dérivabilité, on arrive à une relation qui ne diffère pas essentiellement de celle qu'on obtiendrait pour une intégrale à éléments indépendants (au sens de P. Lévy), cas particulier de chaîne simple pour lequel la probabilité de passage s'écrit simplement $P(V - U, t, t + \tau)$. Or un raisonnement élémentaire montre que cette relation est impossible.

Les chaînes simples (processus à hérédité limitée) et les fonctions aléatoires dérivables (processus à hérédité illimitée) constituent donc deux classes sans éléments communs.

ASTRONOMIE STELLAIRE. — *Sur les étoiles doubles de la Carte du Ciel.* Note de M. Paul Couderc.

I. Parmi les étoiles doubles, les unes sont fictives (couples *optiques* dus à la perspective), les autres sont *physiques* (les composantes manifestent à la longue un déplacement orbital relatif).

Le nombre probable des couples optiques dans un champ est donné par la formule dite de Struve

$$F = \frac{n(n-1)}{2} \times \frac{\pi d^2}{s},$$

F, nombre de couples optiques; *d*, distance maximum des composantes; *s*, aire du champ; *n*, nombre d'étoiles du champ.

Un catalogue de Paris (Pourteau, 1933) présente les étoiles doubles de la zone 24° pour $3'' < d < 18''$, d'après les clichés originaux de la Carte du Ciel. D'autre part les planches héliogravées fournissent, pour chaque cliché, une valeur de (n).

Quand on applique à ces documents la formule de Struve, le nombre F trouvé est systématiquement supérieur à celui des couples recensés. Le désaccord s'accroît quand on prend pour (n) le nombre des étoiles simples que l'on peut encore compter aujourd'hui sur les anciens clichés (l'héliogravure n'a pas reproduit les images les plus faibles). Pour les clichés riches, F est à peu près le *double* du nombre des couples trouvés par Pourteau.

II. Les recensements ont été refaits pour les champs où le désaccord était le plus grand : plusieurs observatrices du Bureau des mesures de la Carte ont étudié, de manière indépendante, chaque cliché. Les nouveaux résultats sont en accord étroit avec les prédictions de la formule de Struve : la récolte est supérieure à celle de Pourteau, surtout de 15″ à 18″.

Voici, à titre d'exemple, le dépouillement de deux clichés, naguère très discordants, pris au hasard (les autres seront publiés ailleurs).

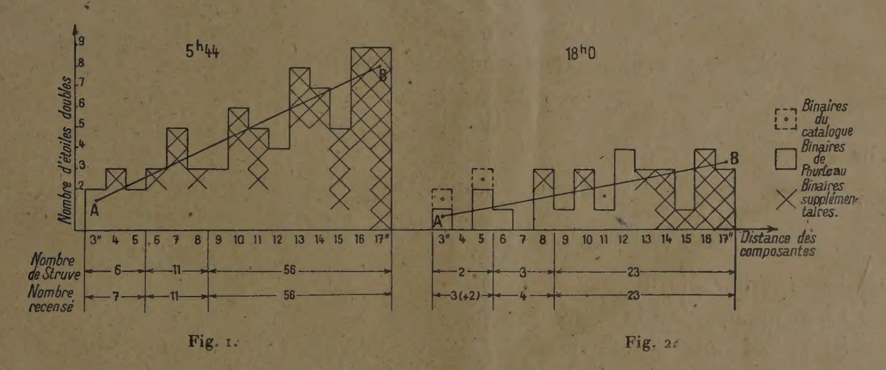


Fig. 1. Fig. 2.

Fig. 1. — Cliché 5^h44. $n = 3000$ (héliogravure 2430); $F = 73$ pour $3'' < d < 18''$.
Récolte : 74 (dont 41 binaires Pourteau et 33 nouvelles).

Fig. 2. — Cliché 18^h0. $n = 1920$ (héliogravure 1620); $F = 30$.
Récolte : 30 (dont 16 binaires Pourteau et 14 nouvelles) + (2 binaires révélées par le Catalogue photographique).

Sur les deux figures, la droite AB indique le nombre théorique des couples optiques à chaque distance.

III. Conséquences. — *a*. *La Carte du Ciel ne fournit que des couples optiques.* Le pourcentage des couples physiques éventuels est assez faible pour se perdre dans la marge des écarts prévisibles par rapport à F.

b. Les catalogues de binaires issus du *Catalogue photographique* sont censés contenir un fort pourcentage de couples physiques. Ainsi, le récent catalogue de la zone d'Alger (*Ann. Obs.* Besançon, René Baillaud, 1944) annonce 56 % de binaires vraies jusqu'à $d = 18''$ et 82 % pour $d < 10''$ (p. 145). Ces résultats, supposés exacts, sont-ils compatibles avec notre conclusion (*a*) ? Les clichés de la Carte contiennent en moyenne *six fois* plus d'étoiles que le Catalogue (cinq fois, d'après les héliogravures). Ces étoiles supplémentaires sont très

faibles $[12,5 < m < 14,5]$, donc, en immense majorité, très éloignées; elles n'apportent que des couples optiques. Soit 2N le nombre de binaires du Catalogue, dont N physiques et N optiques. Sur la Carte on recueille 36N optiques et le pourcentage de couples physiques devient N/37N. Donc : *du Catalogue à la Carte, le pourcentage de binaires véritables peut passer de* 50 % *à moins de* 3 %.

Les couples serrés disparaissant sur la Carte (3 poses longues); le pourcentage précédent doit encore être diminué.

IV. Précaution d'emploi pour la formule de Struve. — Si un champ ne présente pas une densité stellaire uniforme, la formule conduit à une *sous-estimation du nombre des couples optiques réellement présents sur le cliché.*

En effet, si α, β, ..., λ étoiles occupent des aires 1, 2, ..., p, équivalentes, les nombres de Struve sont respectivement

$$F_1 = K\alpha^2, \qquad F_2 = K\beta^2, \qquad \ldots, \qquad F_p = K\lambda^2.$$

Si ces aires sont groupées en une seule, on trouvera

$$F = \frac{K}{p}(\alpha + \beta + \ldots + \lambda)^2;$$

or

$$F < F_1 + F_2 + \ldots + F_p,$$

car

$$\alpha^2 + \beta^2 + \ldots + \lambda^2 - \frac{1}{p}(\alpha + \beta + \ldots + \lambda)^2 = \frac{1}{p}\Sigma(\alpha - \beta)^2,$$

qui est toujours positif.

Le groupage n'est indifférent que si $\alpha = \beta = \ldots = \lambda$.

Si un cliché présente des inégalités frappantes (aire obscure, ou amas d'étoiles), il faut traiter séparément ses parties homogènes.

OSCILLATIONS ÉLECTRIQUES. — *Sur la fréquence entretenue par un oscillateur à lampe.* Note de M. Jean Queffelec, présentée par M. Camille Gutton.

Lorsque l'on recherche les conditions d'entretien d'un oscillateur à lampe triode par la méthode classique, on obtient, en supposant que seules les parties rectilignes des caractéristiques soient utilisées, l'équation [1]

$$\left(R + \frac{L + \mu M}{R_i \times C}\right) + j\left(L\omega - \frac{1}{C\omega} - \frac{R}{R_i} \times \frac{1}{C\omega}\right) = 0,$$

équation complexe qui se décompose en deux,

(1) $$\boxed{R + \frac{L + \mu M}{R_i \times C} = 0}$$ condition d'entretien proprement dite,

(2) $$\boxed{L\omega - \frac{1}{C\omega} - \frac{R}{R_i} \times \frac{1}{C\omega} = 0}$$ équation définissant la fréquence,

(1) Voir par exemple R. Mesny, *Radioélectricité générale*, Paris, 1, p. 145.

où R, C et L sont les résistance, capacité et self-induction du circuit oscillant, ω la pulsation, μ l'amplification, M l'inductance mutuelle. La supposition faite ne correspond pas à la réalité, car un régime n'utilisant que les parties rectilignes des caractéristiques serait essentiellement instable et aurait un rendement très mauvais.

Il est possible de serrer la réalité de plus près en admettant que la lampe oscillatrice est une amplificatrice de classe C.

On peut alors écrire, d'après une formule connue où l'on peut introduire l'impédance complexe Z_p (²),

$$\frac{V_g}{V_p} = -\frac{1+\frac{\pi}{\theta-\sin\theta\cos\theta}\times\frac{R_i}{Z_p}}{\mu},$$

V_g et V_p étant les valeurs complexes des composantes alternatives des tensions de grille et de plaque et Z_p étant l'impédance complexe du circuit de plaque (supposée très grande pour la pulsation des oscillations et négligeable pour les harmoniques). Mais la considération du montage permet de définir une autre valeur de V_g/V_p et l'égalité de ces deux valeurs complexes permet, comme ci-dessus, d'obtenir deux équations (égalité des parties réelles, égalité des parties imaginaires).

Si l'on se reporte au montage classique comportant un circuit bouchon dans le circuit de la plaque (self L de résistance R en parallèle sur une capacité C et couplée par une mutuelle M avec la self de grille), on peut écrire

$$\frac{V_g}{V_p} = \frac{jM\omega}{R+jL\omega}$$

ou, en utilisant le coefficient de surtension $Q = L\omega/R$ et en négligeant l'unité devant Q^2,

$$\frac{V_g}{V_p} = \frac{M}{L}\left(1+\frac{j}{Q}\right).$$

D'autre part $1/Z_p$ peut s'écrire

$$\frac{1}{Z_p} = \frac{1}{L\omega\times Q}\left\{1+j\left[\frac{1}{Q}\frac{\omega^2}{\omega_0^2} - Q\left(1-\frac{\omega^2}{\omega_0^2}\right)\right]\right\};$$

ω_0 désigne ici la pulsation propre du circuit LC : $\omega_0 = 1/\sqrt{LC}$ et les deux égalités annoncées deviennent

$$(3)\qquad \boxed{\frac{M}{L} = -\frac{1+\frac{\pi}{\theta-\sin\theta\cos\theta}\times\frac{R_i}{R_p}}{\mu}} \qquad \text{avec}\quad R_p = L\omega\times Q,$$

$$(4)\qquad \boxed{\frac{\omega^2}{\omega_0^2} = 1+\frac{R}{R_i}\,\frac{\theta-\sin\theta\cos\theta}{\pi}.}$$

(²) *Ibid.*, 2, p. 75.

L'équation (3) correspond à l'équation (1) et entraîne la possibilité d'un entretien des oscillations par la détermination d'un angle θ. L'équation (4), qui est à rapprocher de (2), définit la fréquence des oscillations.

Il est aisé de vérifier que, lorsque l'on fait $\theta = \pi$, ce qui correspond à la classe A ou, si l'on préfère, à l'utilisation des seules parties rectilignes des caractéristiques, les équations (3) et (1) d'une part, (4) et (2) d'autre part se confondent.

Il est possible d'éliminer l'angle θ entre les deux équations (3) et (4), on obtient alors

$$\frac{\omega^2}{\omega_0^2} = 1 - \frac{1}{Q^2} \times \frac{1}{\frac{\mu M}{L} + 1}. \tag{5}$$

Cette équation est extrêmement intéressante, d'une part parce qu'elle ne fait intervenir que les éléments du montage et le coefficient d'amplification de la lampe, et d'autre part parce qu'elle est plus générale que les équations (3) et (4) et s'applique en particulier quand la lampe travaille à la saturation.

Une analyse plus serrée montre aisément qu'elle est conditionnée par les seules hypothèses :

1° Une variation de tension grille produit la même variation du courant plaque qu'une variation μ fois plus forte de tension plaque.

2° L'action du courant de grille sur le circuit oscillant est négligeable.

CHIMIE PHYSIQUE. — *Influence de la température sur l'absorption ultraviolette des solutions de bromure de potassium dans l'eau ordinaire et dans l'eau lourde*. Note [1] de Mlle **Jacqueline Doucet**, présentée par M. Aimé Cotton.

Dans une étude précédente sur les solutions de bromure de potassium [2], j'ai mis en évidence le rôle de la concentration sur l'absorption ultraviolette, ainsi que celui du solvant par remplacement de l'eau ordinaire par l'eau lourde. L'influence de la température sur l'absorption de ces solutions n'est pas moins considérable.

Comme précédemment, j'ai purifié soigneusement le bromure étudié par précipitation microcristalline et je me suis entourée des précautions indispensables pour éviter la formation des ions Br_3^- et l'altération de l'eau lourde au contact de l'humidité atmosphérique.

Les mesures sont effectuées par la méthode de photométrie photographique. Les solutions sont placées dans une cuve soudée de 1^{mm} d'épaisseur. Le bromure de potassium étant très absorbant dans la région examinée, je n'ai pu étudier, sous une telle épaisseur, que des solutions diluées.

---

(1) Séance du 29 janvier 1945.

(2) *Comptes rendus*, 219, 1944, p. 159.

La cuve est placée dans une boîte de zinc à double paroi, entièrement soudée, dans laquelle on fait circuler, à l'aide d'une pompe, de l'eau venant d'un thermostat chauffé par une résistance blindée. Le dispositif est muni d'un régulateur à toluène en relation avec la résistance chauffante par l'intermédiaire d'un relais, constitué par un inverseur automatique à barreau interne monté en cascade avec un interrupteur à mercure à noyau plongeur. J'ai aussi utilisé un régulateur bilame placé directement en série avec la résistance chauffante et dont le couple de métaux agissants est disposé suivant une longue tige pouvant pénétrer dans l'enceinte.

J'ai ainsi déterminé, aux températures de 20, 40, 60 et 80° C., l'absorption des solutions de bromure de potassium dans l'eau ordinaire et dans l'eau lourde de concentrations 0,001 et 0,002 moles par litre, dans un domaine spectral compris entre 2000 et 3000 Å.

En ce qui concerne les variations du coefficient d'extinction et du coefficient moléculaire en fonction de la longueur d'onde et de la concentration, on observe, pour une température déterminée, des phénomènes analogues à ceux déjà mis en évidence à 20°. Il en est de même pour l'effet de solvant résultant du remplacement de H^2O par D^2O. Le fait nouveau qui apparaît, c'est, pour une concentration et une longueur d'onde données, l'augmentation de l'absorption avec la température, le phénomène étant d'autant plus marqué que celle-ci est plus élevée. Le bord de la bande d'absorption recule vers le visible, le déplacement pouvant atteindre 45 Å, ce qui correspond, dans la région étudiée, à des différences d'énergie de l'ordre de 1000 cm^{-1} lorsqu'on passe de la solution à 20° à la solution à 80°.

Cet effet de température a approximativement la même importance pour les solutions dans l'eau ordinaire et dans l'eau lourde.

L'influence de la température sur l'absorption des solutions de KBr peut s'interpréter en admettant avec E. Darmois (3) que les forces de Coulomb qui s'exercent entre les ions et les molécules sont plus grandes dans les solvants de faible constante diélectrique. Quand la température s'élève, la constante diélectrique de l'eau diminue et les forces de Coulomb qui s'exercent entre l'ion halogène et les molécules d'eau sont plus considérables. La solvatation devient plus grande, ce qui produit une augmentation de la surface de l'ion halogène solvaté. En admettant que la probabilité d'absorption croît avec cette surface, on doit donc s'attendre à une absorption plus intense et à un recul du bord de la bande d'absorption vers les grandes longueurs d'onde.

D'ailleurs les variations de la constante diélectrique de D^2O et de H^2O en fonction de la température (4), données par les formules

$$\varepsilon_{D^2O} = 78,25[1 - 4,617.10^{-3}(t-25) + 1,22.10^{-5}(t-25)^2 - 2,7.10^{-8}(t-25)^3]$$

(3) *Progrès récents dans l'étude de la structure des solutions électrolytiques*, Paris, 1939.

(4) J. Wyman et Ingalls, *J. Am. Chem. Soc.*, 60, 1938, p. 1182.

et

$$\varepsilon_{H^2O} = 78,54[1 - 4,579.10^{-3}(t-25) + 1,19.10^{-5}(t-25)^2 - 2,8.10^{-8}(t-25)^3],$$

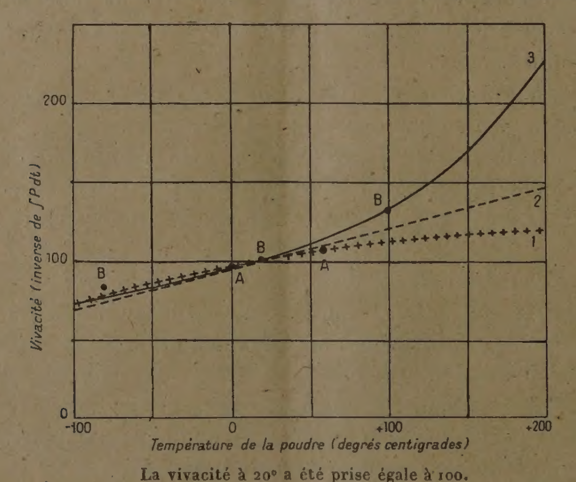
sont du même ordre de grandeur, ce qui justifie, dans l'hypothèse précédente, le fait que l'influence de la température ait la même importance pour les solutions dans l'eau ordinaire et dans l'eau lourde.

On ne peut d'ailleurs expliquer ainsi que l'ensemble des effets observés, car il est certain que les actions qui conduisent à la solvatation des ions ne sont pas seulement d'origine électrique et ne peuvent se prévoir uniquement à l'aide des forces de Coulomb.

MÉCANIQUE CHIMIQUE. — *Variation de la vivacité de combustion des poudres colloïdales en fonction de la température.* Note de MM. **Henri Muraour** et **Gabriel Aunis**, présentée par M. Charles Fabry.

Nous avons comparé ([1]) les vivacités expérimentales avec les vivacités théoriques calculées à partir des trois formules qui ont été proposées pour représenter la variation de la vivacité de combustion en fonction de la température de la poudre (poudre à la nitroglycérine du type sans dissolvant).

La première formule, proposée par Yamaga, est basée sur l'hypothèse que le logarithme de la vivacité est une fonction linéaire de l'inverse de la température absolue de la poudre.



La vivacité à 20° a été prise égale à 100.
A, expériences de Yamaga, exécutées à 0° et à + 60°;
B, expériences de Muraour et Aunis, exécutées à — 80° + 18° et + 97°.

La seconde formule, déduite de tirs au canon (exécutés naturellement dans un intervalle relativement étroit de températures), est basée sur l'hypothèse que la vivacité est une fonction linéaire de la température de la poudre.

([1]) *Comptes rendus*, 195, 1932, p. 519.

La troisième formule est basée sur l'hypothèse que $\int p\,dt$ (inverse de la vivacité) est une fonction linéaire de cette même température.

Or, dans la Note précitée une erreur s'est glissée, non pas dans nos résultats expérimentaux, mais dans le tracé des courbes calculées à partir des formules (2) et (3). On trouvera ci-joint le graphique rectifié; ce graphique montre que les trois formules diffèrent peu au-dessous de 0°. Au-dessus de 0° les formules diffèrent d'autant plus que la température est plus élevée. La valeur relative de la vivacité trouvée à 60° par Yamaga est incompatible avec la formule (3). La valeur relative de la vivacité trouvée par nous à 97° en accord avec la formule (3) est incompatible avec les formules (1) et (2). Le point qui correspond à la vivacité déterminée expérimentalement à — 80° se place nettement au-dessus des trois courbes calculées, mais, comme nous l'avons fait remarquer dans la Note précédente, par suite des difficultés expérimentales ce point n'a pu être déterminé avec une grande précision.

On remarquera que la courbe 3 conduit, pour la température de 200°, à la vivacité 226 (vivacité à 18° = 100) or, en réalité, chauffées à 200° les poudres colloïdales se décomposent brusquement ([2]); à cette température la vitesse de combustion doit donc être considérée comme infinie $\left(\int p\,dt = 0\right)$; en portant en abscisses les températures et en ordonnées les valeurs de $\int p\,dt$, il est possible de faire passer par les points expérimentaux $\int p\,dt$ à 20° = 100 et par le point O à 200° une courbe qui est représentée d'une façon très satisfaisante par l'équation

$$\int p\,dt = 103,7 - 18,42\frac{t}{100} - 3,96\left(\frac{t}{100}\right)^2 - 6,38\left(\frac{t}{100}\right)^3.$$

Pour les températures voisines de la température ordinaire la vivacité augmente de 1 % pour une élévation de température de 4°. Il serait intéressant de connaître la raison pour laquelle la vivacité, dans la région des hautes températures, entre 100 et 200°, augmente plus rapidement que ne l'indique la formule (3). Peut-être ce phénomène a-t-il pour cause l'apparition, à ces températures, de réactions par chaînes. On assisterait alors au début d'un phénomène qui prend, pour un mélange à 92 % de nitroglycérine et 8 % de coton-poudre (dynamite-gomme), une importance telle que cet explosif, chauffé vers 180°, se comporte comme un explosif d'amorçage et détone au simple contact d'un fil rougi ([3]).

([2]) A. Michel-Lévy et H. Muraour, *Comptes rendus*, 193, 1931, p. 40.
([3]) Voir Muraour et Wohlgemuth, *Chim. et Indust.*, 36, 1936, p. 3.

CHIMIE ORGANIQUE. — *Sur le seminitrile phénylméthyloxysuccinique (phénylméthylmalique)*. Note [1] de M. **Jean Schreiber**, présentée par M. Marcel Delépine.

Après avoir préparé le seminitrile phénylméthylmalique [2], et reconnu quelques-unes de ses propriétés, nous avons poursuivi l'étude de ce composé.

I. Nous avions indiqué que, sous l'action de l'acide chlorhydrique en milieu acétique, le seminitrile phénylméthylmalique donnait naissance à l'anhydride phénylméthylmaléique F 94°,5 et à un composé azoté F 171°,5. Nous avions attribué à ce dernier la structure d'un corps imidé et nous pensions avoir en mains soit l'imide phénylméthylmalique, soit l'imide phénylméthylmaléïque. Le comportement de ce corps vis-à-vis des alcalis, sous l'action desquels on obtient presque quantitativement l'anhydrique phénylméthylmaléique, nous incitait plutôt à lui attribuer une structure éthylénique.

Un examen plus approfondi permet de préciser les faits suivants : soumis, à la température du bain-marie bouillant pendant une heure, à l'action d'un mélange de 5 parties d'acide chlorhydrique concentré et de 5 parties d'acide acétique pour une partie de seminitrile phénylméthylmalique, ce dernier a donné naissance à un mélange d'où nous avons extrait trois composés : l'anhydride phénylméthylmaléique et deux corps azotés.

La séparation de ces corps est effectuée de la manière suivante : le mélange réactionnel est refroidi, puis additionné d'un égal volume d'eau et abandonné 24 heures à la cristallisation; le précipité, lavé à l'eau, est essoré et séché; il est constitué par un mélange contenant beaucoup d'anhydride phénylméthylmaléique F 94°,5 et une faible quantité de corps azoté déjà décrit F 171°,5 [1]. Le filtrat, abandonné à l'évaporation spontanée ou concentré par distillation sous pression réduite, fournit de beaux cristaux d'un corps également azoté, qui, séché à 100°, fond à 154°; il est soluble dans l'alcool, par contre très peu soluble dans l'éther.

Le comportement de ce corps est tout à fait différent du précédent; alors que le premier (F 171°,5) donne, sous l'action des alcalis à chaud, presque quantitativement de l'ammoniaque et le sel alcalin de l'acide phénylméthylmaléique, le deuxième corps azoté (F 154°) est également insoluble dans les solutions bicarbonatées et se dissout facilement dans la soude au dixième; mais la solution sodique ainsi obtenue, légèrement chauffée puis refroidie, abandonne un précipité d'amide phénylacétique F 158° : si, par contre, on porte la solution alcaline à l'ébullition, il y a dégagement d'ammoniaque et la solution réacidifiée par l'acide chlorhydrique laisse déposer de l'acide phényl-

---

(1) Séance du 8 janvier 1945.

(2) *Comptes rendus*, **217**, 1943, pp. 353-355.

acétique; nous avons caractérisé, dans cette solution, la présence d'acide pyruvique par la réaction au nitroprussiate de sodium de Simon ([3]). Il y a donc, sous l'action de l'alcali, hydrolyse et coupure de la molécule au niveau de la fonction alcool tertiaire, avec formation d'amide phénylacétique et d'acide pyruvique.

Ce même composé, chauffé en milieu acéto-chlorhydrique comme le seminitrile acide-alcool initial, donne le composé azoté F 171°,5, mélangé à très peu d'anhydride phénylméthylmaléique. Ces faits nous permettent de supposer pour les composés azotés isolés les formules suivantes (I) et (II) :

$$\begin{array}{c} C^6H^5-CH-CO \\ | \qquad\quad \diagdown NH \\ CH^3-C(OH)-CO \diagup \\ \text{F } 154^\circ \\ \text{(I)} \end{array} \qquad \begin{array}{c} C^6H^5-C-CO \\ \| \qquad \diagdown NH, \\ CH^3-C-CO \diagup \\ \text{F } 171^\circ,5 \\ \text{(II)} \end{array}$$

le corps (I) étant l'imide phénylméthylmalique et le corps (II) l'imide phénylméthylmaléique.

Nous avons pu confirmer ces formules par le dosage de l'azote par la méthode de Kjeedahl en opérant comparativement avec le seminitrile phénylméthylmalique. Les résultats sont les suivants :

N %...	trouvé.	calculé.
Seminitrile phénylméthylmalique.........	6,72	6,83
Composé azoté (I), F 154°................	6,91	6,83
» (II), F 171°5................	7,33	7,48

Ce dernier résultat rectifie celui indiqué dans notre précédente Note concernant la teneur en azote du composé F 171°,5.

II. Nous avons examiné à nouveau l'action de l'acide sulfurique sur le seminitrile phénylméthylmalique. Au cours de notre précédente étude ([1]) nous avions remarqué que, lors de l'attaque du composé par l'acide sulfurique concentré à basse température, il y avait un léger dégagement d'oxyde de carbone. En effectuant l'opération à la température ordinaire, on constate que l'effervescence est plus abondante et le précipité obtenu après action de l'eau contient, à côté de l'amide acide-alcool correspondant au nitrile décrit dans notre précédente Note ([1]), un autre corps insoluble dans le bicarbonate de potassium; c'est un composé azoté, donnant, en solution alcoolique ou hydro-alcoolique, une coloration violet foncé par addition d'une goutte de perchlorure de fer. Purifié par cristallisation dans l'alcool éthylique, il fond à 131°. Il est facilement soluble dans les solutions alcalines diluées et donne de l'ammoniaque à chaud. Le dosage de l'ammoniaque ainsi libérée dans un appareil de Parnas-Wagner correspond à une teneur en azote de 7,86 %.

([3]) *Comptes rendus*, 125, 1897, p. 534.

Par hydrolyse acéto-chlorhydrique ce produit donne la benzylméthylcétone caractérisée par sa semicarbazone.

Le corps ainsi obtenu est l'amide α-phénylacétylacétique (III) (N % 7,91); il prend naissance à partir de l'amide acide-alcool d'après la réaction

$$\begin{array}{l} C^6H^5\text{—}CH\text{—}CONH^2 \\ \qquad | \\ CH^3\text{—}C(OH)\text{—}COOH \end{array} \rightarrow \begin{array}{l} C^6H^5\text{—}CH\text{—}CONH^2 \\ \qquad | \\ CH^3\text{—}CO \end{array} (III) + CO + H^2O.$$

L'amide β-cétonique (III) fournit, par hydrolyse et décarboxylation, la benzylméthylcétone.

La réaction est comparable à celle obtenue dans des conditions semblables par P. Cordier et J. Moreau à partir du seminitrile phénylbenzylmalique ([4]).

CHIMIE ORGANIQUE. — *Union labile de l'oxygène au carbone. Étude de la photooxydation du diméthylamino-1 diphényl-9.10 anthracène.* Note ([1]) de M. **André Allais**, présentée par M. Marcel Delépine.

La mobilité de l'oxygène de certains photooxydes se trouve parfois considérablement accrue par la présence de méthoxyles ([2]). On avait supposé ([3]) que cette action était due à une modification de la mésomérie, tendant à stabiliser un état électronique (I), impropre à retenir la molécule d'oxygène du photooxyde. Il était d'un intérêt tout particulier d'étudier également l'influence des fonctions aminées. En effet l'atome d'azote possède un doublet libre chimiquement plus actif que celui de l'oxygène, et dont la grande mobilité le rend particulièrement apte à participer à un phénomène de mésomérie. Dans ce sens, la théorie laisse prévoir que son action devrait être égale, sinon supérieure, à celle de l'oxygène. Au point de vue des formules, il existe entre les deux éléments une très grande analogie, et il est facile d'écrire pour les

(I) (II)

([4]) *Ibid.*, 217, 1943, p. 199.

([1]) Séance du 27 décembre 1944.

([2]) Ch. Dufraisse et L. Velluz, *Bull. Soc. Chim.*, 5e série, 9, 1942, p. 171.

([3]) Ch. Dufraisse, R. Demuynck et A. Allais, *Comptes rendus*, 215, 1942, p. 487; Ch. Dufraisse, Chr. Pinazzi et J. Baget, *Comptes rendus*, 217, 1943, p. 375.

diphénylanthracènes diméthylaminés, des formules mésomères qui correspondent exactement à celles des composés méthoxylés (II).

Par ailleurs l'atome d'azote aminé peut former des composés d'addition du type $R_3NH^{\oplus} X^{\ominus}$ ou $R_4N^{\oplus} X^{\ominus}$. Ceci permet d'envisager facilement la suppression totale de sa participation à la mésomérie de la molécule, par immobilisation de son doublet libre. Dans cet état, le groupement serait comparable à un simple méthyle et son action devrait s'en trouver considérablement modifiée.

En vue de vérifier les diverses hypothèses qui précèdent, je me suis attaché à l'étude des mésodiphénylanthracènes aminés.

Malheureusement, du point de vue expérimental, la question présente de sérieuses difficultés, à cause de l'extrême sensibilité à l'oxygène des corps aminés, comme j'ai pu le constater déjà sur le diméthylamino-1 diphényl-9.10 anthracène. Ce composé a été préparé à partir d'amino-1 anthraquinone. Dans un premier temps, la méthylation de ce produit par le sulfate de méthyle m'a conduit sans difficulté à la diméthylamino-1 anthraquinone (F 140,5-141°). Celle-ci a ensuite été soumise à l'action du phényllithium. La réaction est ici très rapide, et j'ai limité sa durée à 3 minutes pour éviter la formation de résines. J'ai ainsi obtenu avec un bon rendement (65 % en produit pur) le diméthylamino-1 diphényl-9.10 dihydroxy-9.10 dihydro-9.10 anthracène (F 192-193°, isomère unique). La transformation en diméthylamino-1 diphényl-9.10 anthracène a été réalisée par réduction avec l'iodure de potassium et l'acide acétique. Cette opération s'est révélée assez délicate, le produit brut étant toujours souillé d'une certaine quantité d'huiles et résines qui en rend la purification laborieuse. Une perte importante est inévitable, car, à l'état brut ou encore impur, ce composé s'altère considérablement par chauffage de ses solutions. Les meilleurs résultats ont été obtenus avec l'acétate d'éthyle et ont donné finalement le produit pur fondant à 197-198° (rendement 50 à 55 %).

Les essais de photooxydation ont été réalisés en tenant compte des résultats déjà acquis antérieurement avec le méthoxy-1 diphényl-9.10 anthracène. Pour ce dernier, le photooxyde était déjà difficile à obtenir et on ne le tirait qu'avec un rendement relativement faible, d'une quantité importante de résine. Ici, malgré toutes les précautions qui ont cependant été prises et malgré l'emploi de solvants divers, je n'ai jamais pu observer après exposition qu'une altération plus ou moins poussée, conduisant à des résines qu'il m'a été impossible de faire cristalliser.

Le chauffage sous vide de ces résines n'a donné qu'une quantité insignifiante d'oxygène.

En outre je n'ai pu utiliser le chlorhydrate, qui se dissocie spontanément et n'existe qu'en présence d'acide chlorhydrique.

Quant à l'iodure d'ammonium quaternaire, il ne m'a pas été possible de

l'obtenir sur ce produit, ce qui n'est pas étonnant, étant donnée la position particulièrement défavorable du point de vue de l'encombrement spatial.

En définitive on ne peut tirer de conclusion ferme concernant la photooxydation du diméthylamino-1 diphényl-9.10 anthracène. Rien ne prouve cependant que le photooxyde ne se forme pas réellement à la lumière. Dans ce cas il faudrait supposer qu'il serait très instable, et que le simple retour à l'obscurité en amènerait la décomposition, avant même que le traitement n'ait permis de l'isoler. Cette hypothèse confirmerait d'ailleurs l'idée primitive, selon laquelle la présence de la fonction amine accroîtrait la facilité de décomposition du photooxyde. Malheureusement, il n'y a là qu'une supposition difficile à vérifier, étant donné que les observations sont gênées par la résinification trop rapide de ce produit.

La séance est levée à 15h45m.

L. B.